

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-271308

⑤ Int.Cl.⁴C 08 F 210/02
4/68
232/08

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8319-4J
7167-4J
8319-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 非晶性環状オレフィンランダム共重合体の製法

⑰ 特 願 昭60-110545

⑱ 出 願 昭60(1985)5月24日

⑲ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号
⑲ 発 明 者 山 口 英 明 岩国市三笠町1丁目3番16号
⑲ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
社
⑲ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

非晶性環状オレフィンランダム共重合体の
製法。

2. 特許請求の範囲

- (1) 可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体からなる液相中でエチレンとビシクロアルケン及びトリシクロアルケンからなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンとを共重合させることにより非晶性環状オレフィンランダム共重合体を製造する方法において、該可溶性バナジウム化合物を共重合反応系内の濃度の10倍以下の濃度で共重合反応系に供給し、共重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A/B/V)を2以上に保ち、該共重合体中の該環状オレフィン成分の含有率が10ないし60モル%の範囲になるように連続的に共重合を行うこと

とを特徴とする非晶性環状オレフィンランダム共重合体の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非晶性環状オレフィンランダム共重合体の製法に関する。さらに詳細には、透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性および種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布、組成分布が狭い非晶性オレフィンランダム共重合体の製法を提供するものである。

〔従来の技術〕

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテレフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートは透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題

がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトン、トルエンなどに侵され易く、エーテル中で膨潤を起こし、さらに耐熱性も低いという問題がある。またポリエチレンテレフタレートは耐熱性や機械的性質に優れたものの強酸やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

一方、汎用樹脂として広く利用されているポリオレフィンには、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、また機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏しいものが多く、結晶性樹脂であるが由に透明性に劣る。一般にポリオレフィンの透明性改善には造核剤を添加して結晶構造を微細化するか、もしくは急冷を行つて結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言ひ難い。むしろ造核剤のような第三成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた諸性質を損なう虞もあり、また急冷法は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に伴つて耐熱性や剛性なども低下するおそれがある。

エチレンと嵩高なモノマーとの共重合体につ

本発明者らは、従来のポリオレフィン又はオレフィン共重合体が前述のような欠点を有することに鑑み、透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質などのバランスのとれた合成樹脂を検討した結果、可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、エチレンと環状オレフィンとを特定の条件下で連続的に共重合して得られる非晶性環状オレフィンランダム共重合体が前記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。
〔問題点を解決するための手段〕及び〔作用〕

本発明によれば、可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体からなる液相中でエチレンとビシクロケルケン及びトリシクロアルケンからなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンとを共重合させることにより非晶性環状オレフィンランダム共重合体を製造する方法において、該可溶性バナジウム化合物を共重合反応系内の濃度の10倍以下の濃度で共重合反応系に供給し、

いては、たとえば米国特許公報第2,883,372号にエチレンと2,3-ジヒドロシクロペンタジエンとの共重合体が開示してある。しかしこの共重合体は剛性、透明性のバランスは優れているもののガラス転位温度が100℃近辺であつて耐熱性に劣る。

また、特公昭48-196号公報にはバナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下にエチレンとビシクロヘプテンとを連続的に共重合させることにより均質共重合体を製造する方法が提案されている。しかし、この方法で得られる共重合体にはいずれにも融点が認められることから結晶性環状オレフィンランダム共重合体であり、かかる結晶性環状オレフィンランダム共重合体は透明性に劣り、光ディスク、光ファイバー等の光学材料に用いようとした場合結晶部による光散乱、光損失あるいは複屈折性の増大等によりこれらの性能の要求される用途には利用することができない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

共重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A_l/V)を2以上に保ち、該共重合体中の該環状オレフィン成分の含有率が10ないし60モル%の範囲になるように連続的に共重合を行うことを特徴とする非晶性環状オレフィンランダム共重合体の製法が提供される。

本発明の方法において、触媒構成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には一般式 $V(O(OR))^aX^b$ 又は $V(OR)^cX^d$ (但しRは炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $2 \leq a+b \leq 3$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $3 \leq c+d \leq 4$)で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。より具体的には $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-i\text{-}C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_2$ 、 VCl_4 、 $VOCl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 VCl_3 、 $2OC_2H_5OH$ などを例示することができる。

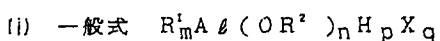
また、該可溶性バナジウム触媒成分の調製に使用されることのある電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランの如き含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを用いることができる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してよい炭素数6ないし20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイ

フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし30の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；アセトアミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン類などを挙げることができる。これらの電子供与体は、2種以上

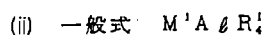
ソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンの炭素数3ないし15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、

用いることができる。

本発明に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に1個のA-炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、

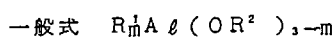


ここで R^1 および R^2 は炭素原子数通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつていてもよい。Xはハロゲン、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m + n + p + q = 3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、



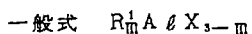
(ここで M^1 はLi, Na, Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。

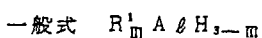


(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ま

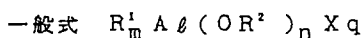
しくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)。



(ここでは R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ である)。



(ここで R^1 は前記と同じ。mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。



(ここで R^1 および R^2 は前と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレンアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウム

セスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほか、 $R_{0.5}^1 A \ell (OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウム

エトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを例示できる。また(i)に類似する化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として例えば、 $(C_2H_5)_2 A \ell O A \ell (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 A \ell O A \ell (C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 A \ell N A \ell (C_2H_5)_2$ などを例示できる。

前記(iii)に属する化合物としては、 $Li A \ell (C_2H_5)_4$ 、 $Li A \ell (C_7H_{15})_4$ などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

本発明の方法において、重合原料として使用される環状オレフィン、ビシクロアルケン及びトリシクロアルケンからなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンであり、通常は炭素原

子数が7ないし20の環状オレフィンである。環状オレフィンとして具体的には、表1及び表2に記載したビシクロアルケン及びトリシクロアルケンを例示することができる。

表 1








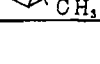





化 学 式	化 合 物 名
	ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	6-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	5,6-ジメチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	1-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	6-エチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	6-n-プロピルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	6-i-ブチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
	7-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン

表 2

化 学 式	化 合 物 名
	トリシクロ〔4,3,0,1 ^{2,5} 〕-3-デセン
	2-メチルトリシクロ〔4,3,0,1 ^{2,5} 〕-3-デセン
	5-メチルトリシクロ〔4,3,0,1 ^{2,5} 〕-3-デセン
	トリシクロ〔4,4,0,1 ^{2,5} 〕-3-デセン
	10-メチルトリシクロ〔4,4,0,1 ^{2,5} 〕-3-デセン

また、本発明の方法においては、前記エチレンと前記環状オレフィンが共重合されるが、該必須の二成分の他に本発明の目的を損わない範囲で必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を共重合させることもできる。該共重合可能な不飽和単量体として具体的には、たとえば生成するランダム共重合体中のエチレン成分単位と等モル未満の範囲のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、

エン、キシレンのような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和単量体などを例示することができ、これらの2種以上の混合媒体であつても差しつかえない。

本発明の方法において、共重合反応は連続法で実施される。その際の重合反応系に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度は重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍の範囲であり、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A₀/V)は2以上、好ましくは2ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範囲である。該可溶性バナジウム化合物の共重合反応系への供給濃度が共重合反応系内の濃度の10倍より高くなると、本発明の目的とする均一にして分子量分布、組成分布の狭い共重合体が得られない。また、共重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A₀/V)が2より小さくなると重合活性が低く、本発明の目的とする共重合体が得られない。

1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3ないし20のα-オレフィン、生成するランダム共重合体中の前記環状オレフィン成分単位と等モル未満のシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテンなどのシクロオレフィン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類、テトラシクロドデセン、2-メチルテトラシクロドデセン、2-エチルテトラシクロドデセンなどのテトラシクロドデセン類などを例示することができる。

本発明の方法による共重合反応は炭化水素媒体中で行われる。炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トル

該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素媒体で希釈して供給される。ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に希釈することが必要であるが、有機アルミニウム化合物は重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合反応系に供給する方法が採用される。本発明の方法において、共重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は0.01ないし5グラム原子/l、好ましくは0.05ないし3グラム原子/lの範囲である。

また、本発明の方法において、共重合反応は-50ないし100℃、好ましくは-30ないし80℃、さらに好ましくは-20ないし60℃の温度で実施される。本発明の方法において、共重合反応は連続法で実施される。重合原料のエチレン、環状オレフィン、必要に応じて共重合される共重合可能成分、触媒成分の可溶性のバナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、

共重合反応混合物が重合反応系から連続的に折出される。連続重合法を採用しない場合すなわち、バッチ式共重合法を採用した場合には分子量分布が広く、透明性に劣った共重合体しか得られず前述の本発明の効果が十分に達成されない。共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の種類、触媒成分の濃度および温度によつても異なるが、通常は5分ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲である。共重合反応の際の圧力は通常は0を越えて50 kg/cm²、好ましくは0を越えて20 kg/cm²に維持され、場合によつては窒素、アルゴンなどの不活性ガスを存在させてもよい。また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子量調節剤を存在させることもできる。共重合反応終了後の重合反応混合物を常法に従つて処理することによつて、非晶性環状オレフィンランダム共重合体を得られる。

本発明の方法において共重合反応に供給されるエチレン/環状オレフィンのモル比は通常は99/1ないし1/99、好ましくは92/2ないし

ゴム老化防止剤、段ボール耐水化剤、化成肥料速効化剤、蓄熱剤、セラミックスバインダー、紙コンデンサー、電線、ケーブル等の電気絶縁材、中性子減速材、繊維加工助剤、建材撥水剤、塗装保護剤、つや出し剤、チクソトロピー付与剤、鉛筆クレヨンの芯硬度付与剤、カーボンインキ基材、静電複写用トナー、合成樹脂成形用滑剤、離型剤、樹脂着色剤、ホットメルト接着剤、潤滑用グリースなどの分野に利用できる。又、その高分子量体は光学用レンズ、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品、液晶表示用基板、プリント基板、高周波用回路基板、誘明導電性シートやフィルムなどの電気分野、注射器、ビペット、アニマルゲージなどの医療、化学分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、フィルム、シート、ヘルメットなど種々の分野で利用できる。

一方、環状オレフィン含有量が10ないし35モル%の場合には、形状記憶性を利用した分野、制振材あるいはチューブとしての利用が可能であ

2/98の範囲である。

また、本発明の方法において得られる非晶性環状オレフィンランダム共重合体はDSC融点を有さずかつX線回折による測定結果からも非結晶性の共重合体である。さらに、本発明の方法によつて得られる非晶性環状オレフィンランダム共重合体のエチレン/環状オレフィンのモル比は通常は99/1ないし1/99、好ましくは98/2ないし2/98、さらに好ましくは90/10ないし10/90の範囲である。また、該非晶性環状オレフィンランダム共重合体のガラス転移点(T_g)は通常は-10ないし150℃、好ましくは10ないし130℃の範囲である。

本発明の方法で得られる環状オレフィンランダム共重合体は透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布、組成分布が狭く均一性に優れるという特徴を有しているので、たとえばその低分子量体は合成ソックスとしてロウソク用途、マッチ軸木含浸剤、紙加工剤、サイズ剤、

る。具体的には、異形パイプの継手、パイプ・棒の内外部のラミネート材、光ファイバーコネクタ-締め付けピン、ギブス、容器、自動車バンパー、各種間隙防止材、金属表面材との積層体としての制振材(防音材)あるいは医療用チューブなど種々の分野で利用できる。

[発明の効果]

本発明の方法で得られる環状オレフィンランダム共重合体は透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布及び組成分布が狭く均一性に優れるという特徴を有している。

[実施例]

次に実施例によつて本発明の方法を具体的に説明する。

実施例 1

攪拌翼を備えた2ℓガラス製重合器を用いて連続的に、エチレンと6-エチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン(表3の7:以下MBHと略)

の共重合反応を行なつた。すなわち、重合器上部から MBH のトルエン溶液を重合器内での MBH 濃度が 60 g/l となるように毎時 0.9 l 、触媒として $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ のトルエン溶液を重合器内でのバナジウム濃度が 1 mmol/l となるように毎時 0.7 l (このときの供給バナジウム濃度は、重合器中濃度の 2.86 倍である)、エチルアルミニウムセスキクロリド ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) のトルエン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が 4 mmol/l となるように毎時 0.4 l の速度で、それぞれ重合器中に連続的に供給し、一方、重合器下部から、重合器中の重合液が常に 1 l になるように連続的に抜き出す。また、重合器上部からエチレンを毎時 40 l 、窒素を毎時 80 l の速度で供給する。共重合反応は、重合器外部にとりつけられたジャケットに冷媒を循環させることにより 10°C で行なつた。上記条件で共重合反応を行くと、エチレン・MBH ランダム共重合体を含む重合反応混合物が得られる。重合器下部から抜き出した重合液に、メタノールを少量添加して重合

たところ、融解曲線 (ピーク) は観察されなかつた。

実施例 2~8 および比較例 1~3

実施例 1 の共重合条件を表 4 のようにした以外は同様にして連続共重合を行なつた。得られた共重合体の物性を表 4 に示した。

比較例 4

充分乾燥した 500 ml のセパラブルフラスコに攪拌羽根、ガス吹込管、温度計及び滴下ロートを取り付け充分窒素で置換した。このフラスコにモレキュラーシーブで脱水乾燥したトルエン 250 ml を入れた。窒素流通下フラスコに、環状オレフィンとして表 3 の 7 を 7.5 g 、エチルアルミニウムセスキクロリド ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) を 1 ミリモル、滴下ロートに $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を 0.25 ミリモル加えた。

ガス吹込管を通して乾燥したエチレン 10 l/hr 、窒素 40 l/hr の混合ガスを 10°C に制御したフ

反応を停止させ、大量のアセトン/メタノール中に投入して、生成共重合体を析出させた。共重合体を充分にアセトンで洗浄後、 80°C で一昼夜減圧乾燥した。以上の操作で、エチレン・MBH ランダム共重合体が毎時 25 g の速度で得られた。

^{13}C -NMR 分析で測定した共重合体のエチレン組成は 62 モル%、 135°C でデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.79 ヨウ素価は 0.9 であった。

X 線回折による結晶化度は 0% であり。透明性は、ASTM D1003-52 に準拠した霞度 (ヘイズ) 計で 1 mm シートについて測定したところ 3.4% であった。

ガラス転移温度 T_g は、デュボン社製 Dynamic Mechanical Analyser (DMA) により、損失弾性率 E'' を 5°C/min の昇温速度で測定し、そのピーク温度から求めたところ 100°C であった。さらに融点 T_m は、デュボン社製 990 タイプの DSC により 10°C/min の昇温速度で -120°C ~ 400°C の範囲で測定し

ラスコに 10 分間通した。滴下ロートからエチルアルミニウムセスキクロリドを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通しながら 10°C で 30 分間バッチ式共重合反応を行つた。メタノール 5 ml を重合溶液に添加して共重合反応を停止した。反応停止後の重合液を大量のメタノールおよびアセトン中に投入して共重合体を析出させ、さらにアセトンで洗浄後、 80°C で一昼夜真空乾燥し、共重合体 5.4 g を得た。

得られた共重合体の物性を、実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 5 に示した。

表 3 環 状 オ レ フ イ ン





化 合 物 名	
(㍿) 	6-エチルビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
(イ) 	6-メチルビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン
(ウ) 	トリシクロ[4,3,0,1 ²⁵]-3-デセン
(エ) 	ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン

表 4 連 続 共 重 合 結 果

	環状オレフィン ¹⁾		触 媒				
	名 称	重合器内濃度 (g/l)	バナジウム化合物			アルミニウム化合物	
			名 称	重合器内濃度 (mmol/l)	供給濃度 / 重合器内濃度 比	名 称	重合器内濃度 (mmol/l)
実施例 1	(㍿)	60	VO(OC ₂ H ₅)C ₂ ℓ ₂	1	2.86	Al(C ₂ H ₅) _{1.5} C ₂ ℓ _{1.5}	4
2	"	"	"	"	"	"	"
3	"	30	"	"	"	"	"
4	"	60	VOCl ₃	"	"	"	8
5	(イ)	"	VO(OC ₂ H ₅)C ₂ ℓ ₂	"	4.5 ²⁾	"	4
6	(ウ)	"	"	"	2.86	"	"
7	(エ)	"	"	"	"	"	"
8	(㍿)	"	"	"	7 ³⁾	"	10
比較例 1	(㍿)	60	"	1	2.86	"	1
2	"	"	"	"	13 ⁴⁾	"	8
3	"	20	"	1	2.86	"	4

1) 表3の環状オレフィン

2) バナジウム化合物のトルエン溶液：毎時0.44ℓ、環状オレフィンのトルエン溶液：毎時1.16ℓ

3) " : " 0.29ℓ、 " : " 1.31ℓ

4) " : " 0.15ℓ、 " : " 1.45ℓ

表 4 つ づ き

	エチレン 供給量 (g/hr)	重合温度 (℃)	生成共重合 体収量 (g/hr)	共 重 合 体 物 性						
				エチレン含量 モル%	[η]	ヨウ素価	結晶化度 %	ヘイズ %	DMA-Tg ℃	DSC-Tm ℃
実施例 1	40	10	25	62	1.79	0.9	0	3.4	100	—
2	80	・	40	70	2.18	1.0	0	3.5	73	—
3	50	30	34	84	2.74	0.8	0	5.5	30	—
4	80	10	42	71	2.20	0.9	0	3.4	74	—
5	40	・	24	63	1.92	0.8	0	5.7	99	—
6	・	・	25	62	1.82	1.0	0	4.2	98	—
7	・	・	27	64	1.75	0.9	0	3.9	99	—
8	・	・	24	68	1.82	1.0	0	11.6	92	—
比較例 1	40	10	trace	—	—	—	—	—	—	—
2	・	・	29	64	2.12	0.9	2	18.4	97	74
3	80	30	37	92	3.52	0.8	3	13.2	-5	112

表 5 バ ッ チ 共 重 合 結 果

	環状オレフィン ¹⁾		触		媒		エチレン供給量 (g/hr)	重合温度 (℃)
			バナジウム化合物		アルミニウム化合物			
	名 称	量(g)	名 称	量(mmol)	名 称	量(mmol)		
比較例 4	(7)	7.5	VO(OC ₂ H ₅) ₂ Cl	0.25	Al(C ₂ H ₅) _{1.5} Cl _{1.5}	2.5	10	10
5	・	・	・	・	・	・	30	・
6	・	2.5	・	・	・	・	50	30
7	(4)	7.5	・	・	・	・	10	10
8	(9)	・	・	・	・	・	・	・
9	(12)	・	・	0.125	・	1.25	・	・

1) 表3の環状オレフィン

表 5 つ づ き

	共重合体 収 量 (g)	物 性						
		エチレン含量 モル%	[η]	ヨウ素価	結晶化度 %	ヘ イ ズ %	DMA-Tg ℃	DSC-Tm ℃
比較例 4	5.4	64.1	4.98	0.9	0	10.2	88	—
5	9.3	73.2	5.08	0.8	0	18.2	68	—
6	9.4	93.6	4.32	1.0	17	58.7	-10	121
7	4.9	56.0	5.12	0.9	0	9.4	111	—
8	6.8	54.3	4.02	0.8	0	14.3	116	—
9	4.5	64.3	2.78	1.0	3	11.5	92	75

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 60 年 8 月 9 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 110545 号

2. 発明の名称

環状オレフィンランダム共重合体の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

代表者 竹 林 省 吾

4. 代 理 人 〒100

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山 口 和

電話 (03) 580-2019

5. 補正命令の日付

な し

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

原明細書第 21 頁 8 行～第 22 頁 16 行の「樹脂着色剤、……の分野で利用できる。」の記載を次のように訂正する。

「樹脂着色剤、ホットメルト接着剤、潤滑用グリース、顔料分散剤、レーザープリンター用インキ、塗装用プライマー、塗料、粘度指数向上剤などの分野に利用できる。又、その高分子量体は光学用レンズ、光磁気ディスク、光カード、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓、フレネルレンズ、レーザー用アレイレンズ、光ファイバーコネクタ、ホログラフィー用記録シート・フィルム、屈折率分布型平面レンズ(グレーテッドレンズ)、表面硬度、改質光学材料(屈折率が同じガラス、セラミックスを分散させたもの)、偏光フィルター、光波長選択フィルター、感光用フィルム、LED 及び半導体レーザーのカバー及び封止剤、鏡、プリズム、ビームスプリッター、EL 用基板などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品、液

晶表示用基板、フレキシブルプリント基板、高周波用回路基板、透明導電性シートやフィルム、フィルムコンデンサー、絶縁用塗膜、照明器具材料、表示素子用窓材、電気機器のハウジング、リソグラフィー用プロテクトフィルムなどの電気分野、注射器、ビベット、アニマルケージ、体温計、ピーカー類、シャーレ、メスシリンダー、ボトル、人工関節、クロマトグラフ用担体などの医療、化学分野、ガス分離膜、限外濾過膜、逆浸透膜、気-液分離膜などの分離膜分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、フィルム、ヘルメット、玩具類、文具類などの種々の分野で利用できる。

一方、環状オレフィン含有量が約20モル%以下の場合には、形状記憶性を利用した分野、制振材あるいはチューブとしての利用が可能である。具体的には、異形パイプの継手、パイプ・棒の内外部のラミネート材、光ファイバーコネクター、締め付けピン、ギブス、容器、自動車バンパー、各種間隙防止材、金属表面材との積

層体としての制振材（防音材）、医療用チューブ、ラツプフィルム、プロテクトフィルム（金属板、パイプ等）、ヒートシーラブルフィルムなど種々の分野で利用できる。」